

MULTICOLOR RECORDING MEDIUM

Patent number: JP59089192
Publication date: 1984-05-23
Inventor: ISHIDA KATSUHIKO; others: 02
Applicant: KANZAKI SEISHI KK
Classification:
- **international:** B41M5/18
- **european:**
Application number: JP19820199424 19821113
Priority number(s):

Also published as:

-  US4529992 (A1)
-  FR2536014 (A1)
-  DE3340945 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP59089192**

PURPOSE: To provide a multicolor recording medium free from unrequired coloring of a recording layer and free from mixing of different color tones with each other, wherein a multicolor image is formed by intermediately providing substances which respectively absorb a plurality of infrared lights having different wavelengths.

CONSTITUTION: A plurality of color forming systems capable of forming different colors are constituted by a method wherein a substance exhibiting absorbency to recording infrared laser beam wavelengths in a range of 0.8-20μm but not exhibiting absorbency to other wavelengths (e.g., lead silicate) is incorporated into a recording layer consisting of, for example, a combination of a basic dye [for example, 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide] and an acidic substance (for example, 4,4'-isopropylidenediphenol). By laminating the resultant material as a recording layer, the objective multicolor recording medium is obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開昭59-89192

(43)公開日 昭和59年(1984)5月23日

(51)Int.C1.⁵

B 4 1 M 5/18

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/18

審査請求 有

(全7頁)

(21)出願番号 特願昭57-199424

(22)出願日 昭和57年(1982)11月13日

(71)出願人 99999999

神崎製紙株式会社

東京都千代田区神田小川町3丁目7番地

(72)発明者 石田 勝彦

兵庫県尼崎市常光寺元町1の11 神崎製紙
株式会社神崎工場内

(72)発明者 沖本 智行

兵庫県尼崎市常光寺元町1の11 神崎製紙
株式会社神崎工場内

(72)発明者 岡本 東作

兵庫県尼崎市常光寺元町1の11 神崎製紙
株式会社神崎工場内

(74)代理人 蓮見 勝

(54)【発明の名称】多色記録体

(57)【要約】本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

T 1) 異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体。

(2) 各々の発色系が、その系を発色させるために用いる赤外光を吸収する物質を含有した記録層として積層されている請求の範囲第1項記載の多色記録体。

【発明の詳細な説明】

本発明は赤外エネルギーを利用して発色像を形成しめる記録体に関し、特に波長が異なる複数の赤外光によって多色像を形成せしめる記録体に関する。

従来、発色剤と該発色剤と接触して呈色する呈色剤との呈色反応を利用し、熱によって両物質を接触せしめて発色像を得るよ・うにした感4!シ記録体はよく知られている。また、かかる感熱記録体の記録方式としては、発熱素子を有する記企 \neq ヘッド(-13・マルヘッド)を記録層上で密着走査し記録する方式が一般的である。しかしながら、このような方式にあってはヘソ1'の摩耗、ヘッド面へのカス付着およびヘッドと記録層とがt/1着する所aWスティッキングトラブル等が発生しやすい。

更に、記録速度がザーマルヘソ1''の放熱時間に依存するため高速記録がf f l <、また熱拡散による発色像の解像度にも限界がある。f j t つ“このようなザーマルヘソド密着走査方式に代って、レーザービームの如きエネルギーv 17度の高い光を走v「せざるごとによつて非接hフ；で記録する技術が種々提案されている。一方、記録体についても多色記録がi i J能な記録体の要請が高まりつつあり、例えば発色温度が異なる組み合・1られた複数の発色剤と呈色剤とを混合層またはf f ! 層として形成した多色感熱記録体が検討されている。

しかし、このような発色温度の差を利用してC多色記録を行う記録体においては、ザーマルヘソド或はレーザービーム等の記録手段の如何に拘らず高温発色部を発色させる際に必然的に低温発色部をも発色させてしまい、両者の色が混り合い、鮮明な色調差を有する記録1象が得られないというf f l t点がある。

かかる現状に鑑み本発明者等は、記籽旧の不要な着色がなく、しかもそれぞれの色調が互いに混り合うことのない多色記録体を得るべく特に波長領域が0.8~20μmにある赤外レーザーJ光を記録用光源として用いる多色記録体について、その記録方法の分野をも含めた中広い研究の結果、本発明を完成するに至つ、二。

本発明は、異なる色に発色する複数の発色系を右する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光にタ・1しでは吸収を示すが他の色を

発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴と1へる多色記録体である。

本発明においては、」一連の如く波長領域が0.8~20μmにある複数の記録用赤外レーザーヒーム波長のうちある波長4.'に対しては吸収を示すが他の波長に対しては実質的な吸収を示さない物質(以下、単に赤外光吸収物質と称する)を、それぞれの記録層中に含ましめた

10 ところに重要な特徴を有するものであるが、かかる赤外光吸収物質としてシJ、波長領域0.13~20μmの範囲内に比較的強い吸収を持も、かつその吸収波長が記録に用いられる赤外レーザービームの波長と対応するものであれば111(搜化合物、有+ i S 1化合物いずれであつてt)よい。

かかる赤外光吸収物質の具体例としては、例えば下記が示される。

酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシラノ、7'Sなどの金属水酸化物；桶

20 (肾石族、柘榴、h族、輝石族、j f] 閃石族、雲母族、長石族、シリカ鉱物族、粘土鉱物などの珪酸塩鉱物；珪酸亜鉛、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸バリウムなどの珪酸塩化合物；リン酸亜鉛などのリン酸塩化合物；四窒化三ケイ素、窒化ホウ素などの窒化合物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの硫酸塩化合物；炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩化合物；および硝酸カリウムなどの硝酸塩化合物等の熱間化合物、およびトリフェニルメスフェイト、2-エチルヘキシルシフェニルメスフェイト、フルフリルアセテート、ビス(1-千オ-2-フェル-1-)ニソケル-1-ラブチルアンモニウム、ビス(1-チオ-2-ナツトレートブチルアンモニウム、I, 1'-ジエチル-4。

30 4'-キノカーポシアニア・イオダイ1'、1, 1'-ジエチル-6, 6'-ジクロ1ニI-4, 4'-キノ1リカーポシアニアイオダ-f 1"等の有機化合物。

40 プ、9お、かかる赤外光吸収物質tま、後述一邊の発色剤まノこは呈色剤を兼ねる物質であつてもよい。

これら赤外光吸収物質のうりでも、臭化カリ中] j 1 2M%濃度において、使用するレーザーヒームの波長に対する吸収係数が102/cm以上の物11は、記録感度の+ ; q - 1 1効果が優れるため、特に好ましく用いられる。

本発明において、かかる赤外光吸収物質は一般に15)体で使用されるため、ロール(わ)碎機、i i i 9! 3)碎機など適当な粉碎機によりわ)61'され、さらに必要に応じて NAND グラインダー 1, (どによる徹わ)碎処理が施される。なお、わ)体の粒子径が小さい程感度改良効果に優れているノコめ、一般に10μ以

下、より好ましくは $5 \mu m$ 2 J下までわ) 碎して用いるのが望ましい。これらの吸収物ダクの使用量は用いられる赤外レーザー光の強度等によって異なるため電標には決められないが、一般に記 t Y層全固形分に刻して3重量%以」一使用される。

しかしあまり多量に使用すると発色濃度の低^{〔〕}を来す恐があるため、好まし、くは3-11 O屯UT t % -最もシYましくは10~80市量%の範囲内で11 11節される。

なお、各記 t ? U間の呈色がより電層鮮明に区別されるように、添加する赤り1光吸収物質間で記録に利用される吸収ピークの一I J J L長がそれぞれ0. 2 μ r n以 -1, pH 1れでいる物質を組め合・Uるのが望ましい。

本発明において用いられる発色系については特に限定されるものではなく、熱によって発色剤と呈色剤の両者が接触して呈色反応を起すような組合-1 iならいざれも使用可能であり、例えば無色ないし淡色の塩基性染料と無機ないし自機の酸性物質との組合せ、ステアリン酸第二鉄などの高級脂肪酸金属塩と没食子酸のようなフェノール類との組合~1などが例示される1また、ジアゾニウム化合物、カプラー及び塩基性物質を組合せた感熱記録体などの熱によって顔色像(記 t t P像)を得るよ・)にした各種の感熱記録体のはかさらには、例えば赤外光吸収物質から生じたラジカルによって発色体が発色するような実質的には11シ変化を伴わない記録体への適用も可能であり、本発明はこれらの記録体をも包含するものである。

しかし、本発明で用いられる特定の赤外光吸収物質は各種の組合-1のうりでも特にJム) 基1ノ1. 染イ' 1と酸性物質との組合-Uに達J I L L 1コ場合には記録感度の向上効果のみならず、使用前に記録層が不要に発色してしまういわゆるカブリ現象の改良効果においても優れノコ特I T [を發揮するため、とりわL Jががる組合せが好ましく用いられる。

無色ないし淡色の塩基性染オ' -1としては' P 1種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

3. 3-ビス< p-ジエチルアミノ、ア、ニル> -6-シメチルアミノフタリド、3. 3-ビス (p=ジメチルアミノフェニル) フタリ1°、3- (p=ジメチルアミノノエニル) -3- (1, 2-ジノチル・イン) ール-3-イル) ソクリ1. 3- (p-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-メチルバイン1- -ル-3- · イル) ソクリ1、3. 3 ヒス (1, 2-ジメチルイン1 = -ル-3-イル) -5-ジメチルアミノフェニル-13, 3-ビス (1° 2-ジメチルイン1- -ル-3- · イル) -6-ジツチルアミノソタリト、3. 3 ヒス ((1-J-チルカルバソール-3-イル) -6-シチルアミノソタリ1-13, 3-ヒス (2-フェニルイ -ル-3- · イル) -6-シメチルアミノフタリド

、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルビロール-3--(ル)-6-ジメチルアミノフェニル等のトリアリルメタン系染オ' 4. 4. 4' -ヒスジメチルアミノヘンスヒドリルヘンジルエーテル、N~ハヘフェニルヘロイコオーラミン、N~2, 4. 5-) リクロロフェニルロイロオーラミン等のジソエニルメタン系染1' -1、- · シゾイルロイコノチレンフ' ル~、p-ニI · ロベンゾ' イル1 : Iイコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メチルースピロージナフトピラ

ンビに1-ジナフトピラン、3-フェニルースピロージナフトピラン

トピラン、3-メチルーナフト (6' -メトキシベンゾ) スピ1, ロピラン、3-ブ1 : Jビルースピ1, 1-ジベンゾピラン等のスピロ系染料、i : J-クミン-13-アニリノラクタム、ローダミン (p-ニ11、1アニリノ) ラクタム、ローダミン (0-リ1フロアニリノ) ラクタム等のラククム系染オ' · 1、3-ジノチルアミノ-' 1-7トキンフルメラン、3-ジエチルアミ

ノ-6-メ1-キシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-シ上デルアミノ-G-メチル-7-リ1月」フルオラン、3-ジエチルアミノ-6、7-シメチルフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミン-7-N-アセチル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-1-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-' 1-ジヘンジルアミノフルメラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチル-N-ヘンシルア

ミノフルオラン、3-シユチルアミノ-7-N-リ1]に1j-チル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジニチルアミノ-t-[q-ジエチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-フェニルアミノソJレオラン、3-(N-エナル-fン 1) 1ハfジノ)-6-メチル-7-(p-1-ル-イジノ) ソルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-カルボメトキシソエニルアミノ) フルオラン、3-(11-シクロヘキシル-11-メチルアミノ)-6-メチル-7-フ71. ニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(0-リ1コフエニルアミノ) フルオラン、3-ジブチル-rミ,) 7-(o-クロロフェニルアミノ) フルメラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-1) -ブチルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系染木1等。

j & 1基性無性無色染料触して呈色する無機ないし有機

の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

活性自-1-1酸性白土、アクバルジャイ1-、ベントナイ1-、コロ・ β ダルシリカ、珪酸アルミニウムなどの無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4-アセチルフェノール、4-tert-オクデルフェノール、2° 2'-ジヒドロキシジフェニール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-5-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-5ec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-クロルフェノール)、ハイドロキノン、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、ノボラック型フェノール(61脂、フェノール重合体などのフェノール性化合物、安息香酸、 ρ -tert-ブチル安息香酸、1リフ骨」ル安息香酸、テレタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒト+キシ安息香酸、3-シフIIヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-イソブ1、ビルザリデル酸、3-tert-ブチルザリデル酸、3-ヘンジルリ'リデル酸、3-C α -メチルヘンジル)サリチル酸、3-クロル-5-(α -ツメルヘンジル)- ν 'サリチル酸3, 5-ジ-tert-ブチル刀'リチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルヘンジル)サリチル酸、3, 5-, ;- α -メチルベンジルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケルなどの名酒金属との塩などの有機酸性物質等。.

本発明の多色記録体において、記tertP 1M中の発色剤と呈色剤の使用比率は用いられる発色剤、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、例えば塩基性無色染オ¹と酸性物質を用いる場合には、一般に塩基性無色染料1重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~10重M部の酸性物質が使用される。

これらの物質を含む塗布液の調製には、一般に水を分り1&媒体とし、ボールミル、ア1~う・イタ-1男ンドグライダー等の攪拌、粉碎機により発色剤と呈色剤と一緒に又は別々に分11(シ、塗液として調製されるが、本発明における特定の赤外光吸収物質の粉体はこれら・の'z k HM、]-程で同時に分1t Mさせてもよく、あるいは分H k t &の塗液中に添加してもよい。

また、かかる塗液中には、3m常ハ・イングーとしてデンプン#ヒ)¹ロS 1-シコニチルムルIIース、メチルセル1」ース、カルボキシメチルセルロース、ビラヂ

ン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ステレン・無水マレイン酸共重合体用、メチレン・アクリル酸共重合体用、ステレン・ブタジエン共重合体エマルジョンなどが全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5~25重量%用いられる。さらGc、塗液中には各種の助剤を添加することができる。例えば、ジオクチルスルツメコハク酸すトリウム、ドテシルベンゼンスルソニン酸す1・リウム、ラウリルアルコール硫酸: 1-ステル・す1リウム塩、脂Uj酸金属用本などの5目1し剤、ヘンシフエノン系、トリアゾール系などの紫り1線吸収剤、その他消泡剤、螢光染オ¹、着色染1' 1などが挙げられる。

また、適宜ステアリン酸¹ミ1'、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、バルミチン酸¹ミド、抹香オレイン酸アミド¹、ヤシ脂肪酸アミ¹等の脂肪酸アミド、ステアリン酸、ポリエチレン、カルナバロウ、パラフィンワックス、ステアリン酸カルシウム、エステルワックスなどの分散液もしくはエマルジョン等のワックス類を増感剤として添加することもできる。

以下、具体的な記録層構成について、発色剤と呈色剤の熱による呈色反応を利用するケースに9いて説明するが、勿論これらに限定されるもので(Jない)。

二色発色感熱記録体を調製する場合には、第1記録刑として波長 λ 1のレーザー光は吸収するが波 λ 2のレージ¹ー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、発色剤および呈色剤とを含む記録層を、第2記tert1JFとして波長 λ 2のレーザー光は吸収するが波長 λ 1のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、第1記録層とは異なる色に発色する発色剤および呈色剤とを含む記録層を、それぞれ積層として支持体上に設りるごとにによって達成される。また、三色発色感熱記録体の場合には、第3記録層として波長 λ 3のレーデー光は吸収するが波長 λ 1および λ 2のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質を含ましめた記録層をさらに設ければよい。なお、この場合、第1、第2記録層に添加される赤外光吸収物質は、共に波長 λ Jのレーザー光を実質的に吸収しない物質でなければならない。同様にして記録 n をの数を増加させれば更に多数の色に発色する感熱記録体を調製することが可能となる。

J二部の如き多色感熱記録体において、各記録層の発色温度については特に1額定するものではないが、各記録層間の発色温度差が大きくなり過ぎると、不要なレーザー強度を必要とするばかり(t (<、鮮明な色調差を有する記録像が1!7られなくなる恐れもあるため、発色温度の最高値と最低値との差が好ましくは50°C以下、より打= : L <はI (1°C以下となるように構成するのが望ましい。また、各記録層間で発色温度が異なる場合には、記録体の下層から上層へ向って発色温度が順に高くなるように記録層をf t' [すると、色

の混りが少ない記録像が得られるため好ましい。なお、短波長の光は散乱される恐れがあるため、複数のレーザー光のうち短波長光で記録する層は1層になるよう構成するのが望ましい。

さらに、各記録層間に断熱層を設けると、とりわり色混りのない鮮明な色調差をもった記録像が得られるため、本発明の多色記録体として望ましい態様である。かかる断熱層は、清の相別として（JL外伝導率が低く、かつ使用するレーザー光に列する吸収係数が小さいものであれば特に限定するものではなく、例えば酸化鈦粉、アラビアゴム、セラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリヒニアルコール、ポリエチレンエマルジン、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス等が挙げられ、これらを（I用することもできる。なお、断熱層は一般に1～10μ■1程度、好ましくは1～5μTnの厚さに形成されるのが望ましい。

さらに、下層部の記録濃度低下を防止するために記録層の最上部に乱反射防止層を設けることもできる。かかる乱反射防護層は、有機高分子物質の如き成膜性の良好な物質であればよく、断熱層として用いられる材料と同一であってもよく、一般には1～5μmの厚さで形成される。

本発明の多色記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、tM1から衆知慣用の技術に従って形成することができる。例えば記録層塗液を支持体に塗布する方法ではエアーナ・イフコーダー、プレートドライヤー等適当な塗布装置が用いられる。また塗液の塗布量につきても特に限定されるものではなく、一般に一記録層につき乾燥重量で2乃至12g/Ir、「好ましくは3乃至10g/lriの範囲で四節され、全記録層で6乃至28g/nfの範囲となるように811J節される。なお、支持体についても特に限定されず、紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等が適宜使用されるが、一般には紙が好ましく用いられる。

なお、本発明の多色記録体は、一卵にし；1前jホの如く発色系とその発色系を発色させるとための特定の赤外光吸収物質とを含有した記録層を各々積石して構成されるがこれに限定されるものではなく、例えば各々の発色系とそれぞれの発色系のための赤外光吸収物質とを印刷方式等により、特定パターンを有する单層ないしは複数層から構成される記録層として支持体に形成せしめることもできる。

この場合記録に際しては複数の異なる波長を有する赤外レーザー光をそのパターンに対応させて走査することにより、鮮明な多色記録を得ることができるものである。

かくして15本発明によりiMされる多色記録体で記録層の不要な着色がなく、しかも各記録層の色が混ることなく鮮明な色調差を有する発色像が極めて高感度で得

られるものである。

なお、記録用光源としては、'／JL長可変型炭酸ガスレーザー、一酸化炭素ガスレーザー、YAG G1／-95-1半導体レーザー5-1などの赤外レーザーのうちから)「宜襟シよの/J!!長をすjするレーザー光を選択し、C使川用きる。

以下、本発明の効果をより一開明U（1なものとするために、実施例および比較+W11を揚げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお例中の%は重量%を表わす。

実施例1

3. 3-ヒス（p-ジメチルアミノソエニル）-6-ジツデルアミノフタリ110g、珪酸亜鉛）未50g、10%ポリビニルアル

1-ル水溶液30gおよび水を加えて固形分？r1度25シロとした分散ン皮（A）、4. 4'--（ソゾIIビリデンジフェノール40g、10%ポリヒニアルコール水/8液20gおよび水を

加えて25%濃度とした分Jt&1夜（B）、および3-

-（N-エチル-p-トライジノ）-7-メチルフルオラン10g、硫酸バリウム）未50g、10%ポリヒニアルコール1-ル水溶液30Bおよび水を加えて固形う'jd'（111 25%とし）こうJttky&（C）を、それぞれ63目11ニボールミルで24時間処理シた。

処理後の翼1i'11夜（Δ）100(H、り)t1k;1麺（13）50g、およびスチレン・ブタジエン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス（固形分濃度50%）10g、を加えて青発色感熱記録用塗液を、また、分子t1k液（C）10(Ig、分散液

B)50gおよびスチレン・ブタジエン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス（固形分濃度50%>10gを加えて赤発色感熱記録用塗液を、それぞれ開裂した。

iqられた二種類の塗液を49g/nfの一に質紙上に、青発色感熱記録用塗液、赤発色感熱記録用塗液のハ!1に乾燥塗布県が各々6g/-となるように塗布乾燥して二色発色感熱記録紙を得た。

この二色発色感熱記録紙を用いて、波長i'1J変型炭1'4ガス1/ツーの波長を10O, 6/I mに設定し、出力0, 8W、記録紙面上のビーム径150 I I m、綿密度10 l ine/mm、走査速度2m/secの条件で記録にと、二ろ、発色濃度0.41（マクス・ス濃度n1、赤フィルター使用）の青色発色像を得た。

次に波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を9.2prnに設定し、同一条件で記録したところ、発色濃度（1, 58（マクス濃度n1、青フィルター使用）の赤色発色像を得た。この二色の発色像は互いに色が混り合うことなり、鮮明な色調差を有していノこ。

なお、第1図に珪酸亜鉛（a1および硫酸バリウム（1

) の赤外線吸収スペクトルの一部(波長8~12μm)を示したが、珪酸亜鉛(よ波長10.6pmに臭化カリ中1重量%濃度において)の吸収係数が2.0X10⁻²/cmの吸収を、また硫酸バリウムは波長9.2pmとsn同じく吸収係数が2.4X10⁻²/cmの吸収を、それぞれ有していた。

実施例2

49g/イの上質紙」二に実施例1と同様にして胃た青光色感熱記録用塗液(・λj-)を布(j1)が(i-t: /イとなるように塗布・乾燥した。次いで、その記録層)一に10%ポリビニルアル: I-ル水溶1tkを乾燥塗布甲が28/nr(膜1'i: 約2/J111)トノ、1'ル、1,)に塗布・乾燥して断熱層を形成した。

さらに、その11ji熱層)一に実h(む例1..一同(Pにし7て11また赤発色感熱記録用塗I1vを乾j・へ・1塗I'iil'i1が(: +? /富Y?となるように塗布・乾燥して、一色光色感'(シ記tXaを調製しノ。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、波長可変型炭酸ガスレーリーの出力をI、I-Wとした以外は実施+ff111と同様の条件で二色の記録を行った。

その結果、発色濃度0.62(マクヘス濃度d1、赤フィルター使用)の古色発色像および発色濃度0°80(マクヘス濃度d1、青フィルター使用)の赤色発色像を得た。得られた発色像GJ高エネルギー条イノi下で記録したにも拘らず色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

実施例3

実施例1と全く同様にして得た二色発色感熱記録キ1(30の記tRM上に、さらに10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布里が]、5g/n?(膜厚的1、5prn)となるように塗布・乾3:%L-r乱反射防止洲を形成した。

青らした二色発色感熱記t1紙を用い、実施例1と同トpの条f'1で下層の青光色層を記録したところ、発色濃度が0.55と改善された発色像がjqられだ。

実施例4

実施例1の(/)散液(Δ)4; Zにおいて、珪酸亜鉛()粉末の代りに超iM(+粒子状タルク(商品名ミス

1司コンペーパー)を用いた以外tJ実旅例1と同娘にして二色発色感熱記録紙を調製した。

この二色発色感熱記P紙を用い、超微粒子状タルクの自する7!I!長9.6Itmの吸収および46[酸バリウムの有する波長9.2)月nの吸収をそれぞれ利用して波長可変型炭酸ガスレーザーで記録したところ、鮮明な色調差と発色濃度をもつた4色発色像および赤色発色像がiqられた。

実施例5

実施例1の分+1&液(A)において、3.3-ビス(

p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフェニルの代りに3-ジエチルアミノ-7-ジヘンジルアミノソルオランを、iトの分11k'11'1(C)におい。CfNint酸ハリウムの代りにヒス(1-デオ-2-フェル-1-)ニソゲルーテ1ラブチルアンモニウムをそれぞれ使用した以外L11.%施例1と全く同様にして二色発色想り1シ記1t♂g1シをHgだ。

得ら、11.た二色発色感熱記録♀]1: : 5.、用い、ビス(1千刊2ソエルニト)ニノグルーテI・ラソチルアンT、--ウノ\の有する't)JJ-m1. (1Gpmの吸収を利用して、出力0.8WのYAGレーリーで記t1(記り7紙面上のヒーム経: I 50 1 I 111。

綿ViH-胃: I 0 1 i n e / mm、走査速度: 2 m / 5ec)したところ、!!¥'r明な赤色発色像が得られノ。

次いて、珪酸亜鉛の有J'の波'jjy、10.6、T/mの吸収を利用して、出力0.8Wの波長可変型炭酸ガスレーリーで記録(記録415面上のヒームf1:150/7m、綿密度: 101ine/mm、走査速度: 2 / see)1.たところ、鮮明な緑色発色像が得られた。これらの発色像は、いずれも色の混りがなくMY明な色調差を有していた。

【図面の簡単な説明】

第1図(111およびfb1は、それぞれ珪酸亜鉛t'n、t、および硫酸バリウムの赤外線吸収スペクトルの一"部(8~121!■)を表わ')。

J侍ツ'由り1人(神嶋製紙); ミ式会ン1第1図

(a)	(b)
s o l (j a m)	= j l P L (/
I J m) 1	
1	
1	

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A)

⑤Int. Cl.³
 B 41 M 5/18

識別記号

厅内整理番号
 6906-2H

⑬公開 昭和59年(1984)5月23日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

④多色記録体

①特 願 昭57-199424
 ②出 願 昭57(1982)11月13日
 ③發明者 石田勝彦
 尼崎市常光寺元町1の11神崎製
 紙株式会社神崎工場内
 ④發明者 沖本智行
 尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内
 ⑤發明者 岡本東作
 尼崎市常光寺元町1の11神崎製
 紙株式会社神崎工場内
 ⑥出願人 神崎製紙株式会社
 東京都中央区銀座4丁目9番8
 号
 ⑦代理人 弁理士 蓮見勝

明細書

1. 発明の名称 多色記録体

2. 特許請求の範囲

(1) 異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体。

(2) 各々の発色系が、その系を発色させるために用いる赤外光を吸収する物質を含有した記録層として積層されている請求の範囲第1項記載の多色記録体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は赤外光のエネルギーを利用して発色像を形成せしめる記録体に關し、特に波長が異なる複数の赤外光によって多色像を形成せしめる記録体に関する。

従来、発色剤と感発色剤と接触して呈色する呈色剤との呈色反応を利用して両物質を接触せしめて発色像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。また、かかる感熱記録体の記録方式としては、発熱系子を有する記録ヘッド(サーマルヘッド)を記録層上で密着走査させて記録する方式が一般的である。しかしながら、このような方式にあってはヘッドの摩耗、ヘッド面へのカス付着およびヘッドと記録層との粘着する所謂スティッキングトラブル等が発生しやすい。更に、記録速度がサーマルヘッドの放熱時間に依存するため高速記録が難しく、また熱抵抗による発色像の解像度にも限界がある。従ってこのようなサーマルヘッド密着走査方式に代って、レーザービームの如きエネルギー密度の高い光を走査させることによって非接触で記録する技術が種々提案されている。

一方、記録体についても多色記録が可能な記録体の要請が高まりつつあり、例えば発色温度が異なるように組み合せられた複数の発色剤と呈色剤

とを混合層または積層として形成した多色感熱記録体が後述されている。

しかし、このような発色濃度の差を利用して多色記録を行う記録体においては、サーマルヘッド或はレーザービーム等の記録手段の如何に拘らず高温発色部を発色させる際に必然的に低温発色部をも発色させてしまい、両者の色が混り合い、鮮明な色調整を有する記録像が得られないという難点がある。

かかる現状に陥り本発明者等は、記録用の不要な着色がなく、しかもそれぞれの色調が互いに混り合うことのない多色記録体を得るべく特に波長領域が0.8~2.0μmにある赤外レーザー光を記録用光源として用いる多色記録体について、その記録方法の分野をも含めた広い研究の結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波

特開昭59-89192(2)

長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の分在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体である。

本発明においては、上述の如く波長領域が0.8~2.0μmにある複数の記録用赤外レーザービーム波長のうちある波長に対しては吸収を示すが他の波長に対しては実質的な吸収を示さない物質(以下、単に赤外光吸収物質と称する)を、それぞれの記録層中に含ましめたところに重要な特徴を有するものであるが、かかる赤外光吸収物質としては波長領域0.8~2.0μmの範囲内に比較的強い吸収を持ち、かつその吸収波長が記録用に用いられる赤外レーザービームの波長と対応するものであれば無機化合物、有機化合物いずれであってもよい。

かかる赤外光吸収物質の具体例としては、例えば下記が例示される。

酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物；滑石族、柘榴石族、輝石族、角閃石族、雲

母族、長石族、シリカ鉱物族、粘土鉱物などの珪酸塩鉱物；珪酸亜鉛、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸バリウムなどの珪酸塩化合物；リン酸亜鉛などのリン酸塩化合物；四塗化三ケイ素、塗化ホウ素などの空化合物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの硫酸塩化合物；炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩化合物；および硝酸カリウムなどの硝酸塩化合物等の無機化合物、およびトリフェニルfosfate、2-エチルヘキシルジフェニルfosfate、フルフリルアセテート、ビス(1-チオ-2-フェノレート)ニッケル-テトラブチルアンモニウム、ビス(1-チオ-2-ナフトレート)ニッケル-テトラブチルアンモニウム、1,1'-ジエチル-4,4'-キノカーボシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-6,6'-ジクロロ-4,4'-キノトリカーボシアニンアイオダイド等の有機化合物。

なお、かかる赤外光吸収物質は、後述する発色剤

または呈色剤を兼ねる物質であってもよい。

これらの赤外光吸収物質のうちでも、奥化カリ中1重量%濃度において、使用するレーザービームの波長に対する吸収係数が $10^4/cm$ 以上の物質は、記録感度の向上効果が優れるため、特に好ましく用いられる。

本発明において、かかる赤外光吸収物質は一般に粉体で使用されるため、ロール粉碎機、衝撃粉碎機など適当な粉碎機により粉碎され、さらに必要に応じてサンドグラインダーなどによる微粉碎処理が施される。なお、粉体の粒子径が小さい程感度改良効果に優れているため、一般に10μ以下、より好ましくは5μ以下まで粉碎して用いるのが望ましい。これらの吸収物質の使用量は用いられる赤外レーザー光の強度等によって異なるため一概には決められないが、一般に記録用全固形分に対して3重量%以上使用される。

しかしあまり多量に使用すると染色濃度の低下を来す恐れがあるため、好ましくは3~9.0重量%、最も好ましくは10~80重量%の範囲内で翻訳

特圖號59- 89192 (3)

される。

なお、各配峰周囲の呈色がより一層鮮明に区別されるように、添加する赤外光吸収物質間で配峰を利用される吸収ピークの波長がそれぞれ $0.2 \mu\text{m}$ 以上離れている樹脂を組み合せるのが望ましい。

本発明において用いられる発色系について特に特に限定されるものではなく、熱によって発色剤と呈色剤の両者が接触して呈色反応を起すような組合せならいざれも使用可能であり、例えば無色ないし淡色の塩基性染料と無機ないし有機の酸性物質との組合せ、ステアリン酸第二鉄などの高級脂肪酸金属塩と没食子酸のようなフェノール類との組合せなどが例示される。また、ジアゾニウム化合物、カブラー及び瓈基性物質を組合せた感熱記録体などの熱によって顕色体(記録像)を得るようとした各類の感熱記録体のほかさらには、例えば赤外光吸収物質から生じたラジカルによって発色体が発色するような実質的には熱変化を伴わない記録体への適用も可能であり、本発明はこれら の記録体をも包含するものである。

しかし、本発明で用いられる特定の赤外光吸収物質は各種の組合せのうちでも特に培養性染料と酸性物質との組合せに適用した場合には記録感度の向上効果のみならず、使用前に記録層が不要に発色してしまういわゆるカブリ現象の改良効果においても優れた特性を発揮するため、とりわけかかる組合せが軽やかに用いられる。

無色ないし淡色の塩基性染料としては各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

3. 3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-
6-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ビス(4-
-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(4-
-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジ
メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(
4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチ
ルインドール-3-イル)フタリド、3. 3-ビ
ス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-
5-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ビス(1,
2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメ
チルアミノフタリド、3. 3-ビス(9-エチル

カルバゾール-3-イル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-3-イル) - 6-ジメチルアミノフタリド等のトリアリルメタン系染料、4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系染料、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メチル-スビロ-ジナフトビラン、3-エチル-スビロ-ジナフトビラン、3-フェニル-スビロ-ジナフトビラン、3-ベンジル-スビロ-ジナフトビラン、3-メチル-ナフト(6'-メトキシベンゾ)スビロビラン、3-ブロビル-スビロ-ジベンゾビラン等のスビロ系染料、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン(6-クロロア

ニリノ) ラクタム等のラクタフ系薬剤、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6、7-ジメチルフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-アセチル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-ジエチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フ

ルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-カルボメトキシフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系染料等。

塩基性無色染料と接触して呈色する無機ないし有機の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

活性白土、酸性白土、アタバルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウムな

特開昭59-89192(4)

どの無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4-アセチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、ハイドロキノン、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール重合体などのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-(α -メチルベン

ジル)サリチル酸、3-クロル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、ズズ、ニッケルなどの多価金属との塩などの有機酸性物質等。

本発明の多色記録体において、記録用中の発色剤と呈色剤の使用比率は用いられる発色剤、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、例え塩基性無色染料と酸性物質を用いる場合には、一般に塩基性無色染料1重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~10重量部の酸性物質が使用される。

これらの物質を含む塗布液の調製には、一般に水を分散媒体とし、ポールミル、アトライター、サンドグラインダー等の搅拌、粉碎機により発色

剤と呈色剤とと一緒に又は別々に分散し、塗液として調製されるが、本発明における特定の赤外光吸収物質の粉体はこれらの分散工程で同時に分散させてもよく、あるいは分散後の塗液中に添加してもよい。

また、かかる塗液中には、通常パインダーとしてデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ステレン・無水マレイン酸共重合体塗、ステレン・アクリル酸共重合体塗、ステレン・ブタジエン共重合体エマルジョンなどが全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5~25重量%用いられる。さらに、塗液中には各種の助剤を添加することができる。例え、ジオクチルスルフオニハク酸ナトリウム、ドテシルベンゼンスルfony酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塗、脂肪酸金属塗などの分散剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系などの紫外線吸収剤、その他消泡剤、螢光染料、着色染料など

が挙げられる。

また、過豆ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、バルミチン酸アミド、抹香オレイン酸アミド、ナシ脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸、ポリエチレン、カルナバロウ、パラフィンワックス、ステアリン酸カルシウム、エスチルワックスなどの分散液もしくはエマルジョン等のワックス類を増感剤として添加することもできる。

以下、具体的な記録層構成について、発色剤と呈色剤の熱による呈色反応を利用するケースについて説明するが、勿論これらに限定されるものではない。

二色発色感熱記録体を製する場合には、第1記録層として波長 λ_1 のレーザー光は吸収するが波長 λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、発色剤および呈色剤とを含む記録層を、第2記録層として波長 λ_2 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、第1記録層とは異なる色に発色

各記録層間に発色温度が異なる場合には、記録体の下層から上層へ向って発色温度が順に高くなるように記録層を積層すると、色の混りが少ない記録像が得られるため好ましい。なお、短波長の光ほど散乱される恐れがあるため、複数のレーザー光のうち短波長光で記録する層ほど上層になるよう構成するのが望ましい。

さらに、各記録層間に断熱層を設けると、とりわけ色混りのない鮮明な色調差をもった記録像が得られるため、本発明の多色記録体として望ましい態様である。かかる断熱層の材料としては熱伝導率が低く、かつ使用するレーザー光に対する吸収係数が小さいものであれば特に限定するものではなく、例えば酸化錫粉、アラビアゴム、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンエマルジョン、ステレン-ブタジエン共重合体ラテックス等が挙げられ、これらを併用することもできる。なお、断熱層は一般に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さに形成されるのが望ましい。

特開昭59-89192(5)

する発色剤および呈色剤とを含む記録層を、それぞれ積層として支持体上に設けることによって達成される。また、三色発色感熱記録体の場合には、第3記録層として波長 λ_3 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 および λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質を含みした記録層をさらに設ければよい。なお、この場合、第1、第2記録層に添加される赤外光吸収物質は、共に波長 λ_3 のレーザー光を実質的に吸収しない物質でなければならない。同様にして記録層の数を増加させれば更に多色の色に発色する感熱記録体を調製することが可能となる。

上記の如き多色感熱記録体において、各記録層の発色温度については特に限定するものではないが、各記録層間の発色温度差が大きくなり過ぎると、不要なレーザー強度を必要とするばかりでなく、鮮明な色調差を有する記録像が得られなくなる恐れもあるため、発色温度の最高値と最低値との差が好ましくは 50°C 以下、より好ましくは 10°C 以下となるように構成するのが望ましい。また、

さらに、下層部の記録温度低下を防止するために記録層の最上部に乱反射防止層を設けることもできる。かかる乱反射防止層は、有機高分子物質の如き成膜性の良好な物質であればよく、断熱用として用いられる材料と同一であってもよく、一般には $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さで形成される。

本発明の多色記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来から衆知慣用の技術に従って形成することができる。例えば記録層塗被を支持体に塗布する方法ではエーナイフコーティング、ブレードコーティング等適当な塗布装置が用いられる。また溶液の塗布量についても特に限定されるものではなく、一般に一記録層につき乾燥重量で $2 \sim 12 \text{ g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $3 \sim 10 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲で調整され、全記録層で $6 \sim 28 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲となるように調節される。なお、支持体についても特に限定されず、紙、合成樹脂紙、合成樹脂フィルム等が適宜使用されるが、一般には紙が好ましく用いられる。

なお、本発明の多色記録体は、一般には前述の

如く発色系とその発色系を発色させるための特定の赤外光吸収物質とを含有した記録層を各々積層して構成されるがこれに限定されるものではなく、例えば各々の発色系とそれぞれの発色系のための赤外光吸収物質とを印刷方式等により、特定パターンを有する單層ないしは複数層から構成される記録層として支持体に形成せしめることもできる。この場合記録に際しては複数の異なる波長を有する赤外レーザー光をそのパターンに対応させて走査することにより、鮮明な多色記録を得ることができるものである。

かくして、本発明により得られる多色記録体では記録層の不要な着色がなく、しかも各記録層の色が混ることなく鮮明な色調差を有する発色像が得て高密度で得られるものである。

なお、記録用光源としては、波長可変型炭酸ガスレーザー、一歯化炭素ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザーなどの赤外レーザーのうちから適宜複数の波長を有するレーザー光を選択して使用できる。

エステル共重合体ラテックス（固形分濃度50%）10g、を加えて青発色感熱記録用塗液を、また、分散液（C）100g、分散液（B）50gおよびスチレン・ブタジエン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス（固形分濃度50%）10gを加えて赤発色感熱記録用塗液を、それぞれ調製した。

得られた二種類の塗液を4.9g/m²の上質紙上に、青発色感熱記録用塗液、赤発色感熱記録用塗液の順に乾燥塗布量が各々6g/m²となるように塗布・乾燥して二色発色感熱記録紙を得た。

この二色発色感熱記録紙を用いて、波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を1.0.6μmに設定し、出力0.8W、記録紙面上のビーム径1.50mm、線密度1.0line/mm、走査速度2m/secの条件下記録したところ、発色濃度0.41（マクベス濃度計、赤フィルター使用）の青色発色像を得た。次に波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を9.2μmに設定し、同一条件で記録したところ、発色濃度0.58（マクベス濃度計、青フィルター使用）

特開昭59-89192(6)

以下、本発明の効果をより一層明確なものとするために、実施例および比較例を掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお図中の%は重量%を表わす。

実施例1

3.3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド10g、珪酸亜鉛粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液（A）、4.4'-イソプロピリデンジフェノール40g、10%ポリビニルアルコール水溶液20gおよび水を加えて25%濃度とした分散液（B）、および3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン10g、硫酸バリウム粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液（C）を、それぞれ磁性ボールミルで24時間処理した。

処理後の分散液（A）100g、分散液（B）50g、およびスチレン・ブタジエン・アクリル酸

の赤色発色像を得た。この二色の発色像は互いに色が混り合うことなく、鮮明な色調差を有していた。

なお、第1図に珪酸亜鉛のおよび硫酸バリウムの赤外線吸収スペクトルの一郎（波長8~12μm）を示したが、珪酸亜鉛は波長1.0.6μmに臭化カリ中1重量%濃度における吸収係数が $2.0 \times 10^2 / \text{cm}$ の吸収を、また硫酸バリウムは波長9.2μmに同じく吸収係数が $2.4 \times 10^2 / \text{cm}$ の吸収を、それぞれ有していた。

実施例2

4.9g/m²の上質紙上に実施例1と同様にして得た青発色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/m²となるように塗布・乾燥した。次いで、その記録層上に10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が2g/m²（膜厚約2μm）となるように塗布・乾燥して断熱層を形成した。

さらに、その断熱層上に実施例1と同様にして得た赤発色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/m²となるように塗布・乾燥して二色発色感熱記録紙

BEST AVAILABLE COPY

(13)

特開昭59-89192

を調製した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、波長可変型炭酸ガスレーザーの出力を1.1Wとした以外は実施例1と同様の条件で二色の記録を行った。

その結果、発色濃度0.62（マクベス濃度計、赤フィルター使用）の青色発色像および発色濃度0.80（マクベス濃度計、青フィルター使用）の赤色発色像を得た。得られた発色像は高エネルギー条件下で記録したにも拘らず色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

実施例3

実施例1と全く同様にして得た二色発色感熱記録紙の記録面上に、さらに10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が1.5g/m²（膜厚約1.5μm）となるように塗布・乾燥して反射防止層を形成した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、実施例1と同様の条件で下層の青発色層を記録したところ、発色濃度が0.55と改善された発色像が得られた。

実施例4

-チオ-2-フェノレート)ニッケル-テトラブチルアンモニウムの有する波長1.06μmの吸収を利用して、出力0.8WのYAGレーザーで記録（記録紙面上のビーム径：150μm、線密度：10line/mm、走査速度：2mm/sec）したところ、鮮明な赤色発色像が得られた。次いで、珪酸亜鉛の有する波長1.06μmの吸収を利用して、出力0.8Wの波長可変型炭酸ガスレーザーで記録（記録紙面上のビーム径：150μm、線密度：10line/mm、走査速度：2mm/sec）したところ、鮮明な緑色発色像が得られた。これらの発色像は、いずれも色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

4. 図面の簡単な説明

第1回向および向は、それぞれ珪酸亜鉛および硫酸バリウムの赤外線吸収スペクトルの一部（8～12μm）を表わす。

特開昭59-89192(7)

実施例1の分散液（A）において、珪酸亜鉛粉末の代りに超微粒子状タルク（商品名ミストロンペーパー）を用いた以外は実施例1と同様にして二色発色感熱記録紙を調製した。

この二色発色感熱記録紙を用い、超微粒子状タルクの有する波長9.6μmの吸収および硫酸バリウムの有する波長9.2μmの吸収をそれぞれ利用して波長可変型炭酸ガスレーザーで記録したところ、鮮明な色調差と発色濃度をもった青色発色像および赤色発色像が得られた。

実施例5

実施例1の分散液（A）において、3,3-ビス（ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリドの代りに3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオランを、また分散液（C）において硫酸バリウムの代りにビス（1-チオ-2-フェノレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウムをそれぞれ使用した以外は実施例1と全く同様にして二色発色感熱記録紙を得た。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、ビス（1-

